

**SILICON NITRIDE SINTERED BODY**

**Publication number:** JP62252388

**Publication date:** 1987-11-04

**Inventor:** HASHIMOTO SEIJI

**Applicant:** TOYOTA MOTOR CORP

**Classification:**

- International: **C04B35/584; C04B35/58; C04B41/87; C04B35/584;  
C04B35/58; C04B41/87; (IPC1-7): C04B35/58;  
C04B41/87**

- European:

**Application number:** JP19860091251 19860422

**Priority number(s):** JP19860091251 19860422

**Report a data error here**

Abstract not available for JP62252388

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-252388

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月4日

C 04 B 41/87  
35/58

1 0 2

M-7412-4G  
N-7158-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 窒化ケイ素焼結体

⑯ 特 願 昭61-91251

⑰ 出 願 昭61(1986)4月22日

⑱ 発 明 者 橋 本 誠 司 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 豊田市トヨタ町1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

窒化ケイ素焼結体

## 2. 特許請求の範囲

1. 焼結助剤として少なくともホウ素またはホウ素化合物を使用した窒化ケイ素焼結体の表面がホウケイ酸塩とクリストバライトを含む表面層で構成されていることを特徴とする窒化ケイ素焼結体。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は窒化ケイ素焼結体に係り、より詳しく述べると、ホウ素またはホウ素化合物を焼結助剤として用いた窒化ケイ素焼結体の表面を酸化して強化した構造用セラミックスに関する。

(従来技術)

従来、自動車エンジン部品等に用いるために高強度および耐熱性を要する構造用セラミックスとしては窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )と炭化ケイ素( $\text{SiC}$ )

が最も有望視されているが、特に、耐熱衝撃性の観点から窒化ケイ素がより多く実用化されている。

窒化ケイ素焼結体を得るには、窒化ケイ素だけでは焼結性が悪いので通常酸化物からなる焼結助剤を添加して常圧または加圧焼成するか、金属ケイ素成形体を窒素雰囲気中で焼成して金属ケイ素に窒素を反応焼結している。構造用セラミックスとして使用する場合、通常、高強度が得られるので、焼結助剤を用いた窒化ケイ素の常圧または加圧焼結の方が実用上望ましい。

焼成後、焼結体は製品にするために研削等の加工を施し、次いで加工キズを鈍化または粒界相を結晶化するために真空中または不活性気体中でアニールしている。

また、窒化ケイ素焼結体を加工後、非加工面の低強度および強度のばらつきに対処するために、焼結助剤として酸化イットリウムを添加した窒化ケイ素焼結体の非加工面をクリストバライトとイットリウムシリケートを含む表面層で構成することが提案されている(特開昭59-116175号公報)。

(発明が解決しようとする問題点)

上記焼結体加工後のアニールでは実質的に強度の向上は見られない。

また、焼結助剤として酸化イットリウムを添加した窒化ケイ素焼結体の非加工面をクリストバライトとイットリウムシリケートを含む表面層で構成したものは、使用前の強度は向上するが、1000℃以上の高温で使用すると強度が次第に低下するという問題がある。これは高温で使用すると焼結体の内部まで酸化が進行し、その酸化機構として焼結体の内部からイットリウム、アルミニウム等の焼結助剤が表面へ拡散するために、焼結体の内部が多孔質になるためと考えられる。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、窒化ケイ素焼結体の表面にホウケイ酸塩層を形成すれば、焼結体を強化しかつ高温での使用によっても酸化が焼結体内部へ進行せず、上記問題点が解決されることを見出し、本発明を完成した。

いが、その他に酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム等の他の酸化物、あるいは窒化アルミニウムなどの非酸化物を添加してもよい。

焼結助剤の量は一般的には10wt%以下である。ホウ素またはホウ素化合物は焼結助剤量の80%含まれることが好ましい。

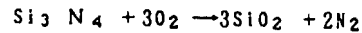
焼結体方法は慣用の手法に従うことができ、一般的には、窒化ケイ素粉末と焼結助剤、それに有機バインダ等を加えて混練し、押出成形法、射出成形法等で成形後、先ず不活性ガス(通常、 $N_2$ )中で加熱して有機バインダ等を揮発除去(脱脂)し、次いで窒素雰囲気下1700~1800℃の高温で1~10時間焼成する(常圧焼結法)。あるいは、上記同様に混練、成形、脱脂後、10気圧以上の空気雰囲気下1700~2000℃の高温で1~10時間焼成する(加圧焼結法)。

焼結後、製品形状にするため研削加工を行なう。

製品形状に仕上げた焼結体は次に酸化処理して表面層を形成する。この酸化処理は、一般的には、

すなわち、本発明は、焼結助剤として少なくともホウ素またはホウ素化合物を使用した窒化ケイ素焼結体の表面がホウケイ酸塩とクリストバライトを含む表面層で構成されていることを特徴とする窒化ケイ素焼結体にある。

窒化ケイ素焼結体を空気中あるいは酸素雰囲気中で高温処理すると、焼結体表面の窒化ケイ素の一部が酸素と反応して次の変化を起こす。



このとき焼結助剤として含まれているホウ素は $SiO_2$ と反応してホウケイ酸塩を生成する。この $SiO_2$ (クリストバライト)とホウケイ酸塩を含む層が焼結体表面に形成されることによって圧縮応力が働き焼結体が強化され、しかもホウケイ酸塩を含む層は熔融温度が高いので1400~1500℃まで酸化が起きることあるいはその進行を防止することができる。

焼結助剤としてのホウ素またはホウ素化合物、例えば窒化ホウ素、炭化ホウ素( $B_4C$ )、酸化ホウ素( $B_2O_3$ )は必ず添加しなければならない

大気中、1000~1500℃、好ましくは1200℃~1500℃の温度に0.5~10時間保持して行なう。また、酸素雰囲気下で行なって処理時間を短縮することも可能である。

なお、表面酸化膜の膜厚は100 $\mu m$ 以下であればサブミクロンオーダーの厚さでも強度向上の効果が見られた。膜厚が100 $\mu m$ を越えると、製品使用時に酸化膜剥離が起こり易くなり、酸化膜の剥離が発生すると強度低下が起き、また、仮に酸化膜の剥離が不均一に生成された場合にクラックに集中応力が働いて強度低下が起きる。従って、表面酸化膜の厚さは一般的に0.1 $\mu m$ ~100 $\mu m$ である。

(実施例)

窒化ケイ素粉末(平均粒径0.8 $\mu m$ )90wt%、窒化ホウ素粉末(平均粒径0.3 $\mu m$ )8wt%、酸化アルミニウム粉末(平均粒径0.02 $\mu m$ )2wt%の組成の混合粉末を熱可塑性樹脂と混合し、混練したものを5×5×50mmの棒状体に射出成形し、

脱脂後、 $N_2$  雰囲気中1750℃、2000気圧で3時間焼結した。

この焼結体を $3 \times 4 \times 40$ mmに研削した複数の試験片を1000℃～1500℃の温度で3時間、また1400℃の温度で0.5hr～100hr 大気中で酸化処理した。

得られた試験片の表面をX線回折したところ、クリストバライトとホウケイ酸塩 $\beta-Si_3N_4$ の存在が認められた。また、試験片の表面酸化膜の厚さを測定すると共に、これらの試験片を常温でスパン30mm、荷重速度0.5mm/分の条件で4点曲げ試験により強度を求めた。その結果を第1～4図に示す。

次に、比較のために焼結助剤として $Y_2O_3$ 粉末(平均粒径 $0.2 \mu m$ ) 8wt%、 $Al_2O_3$ 粉末(平均粒径 $0.02 \mu m$ ) 2wt%、 $Si_3N_4$ 粉末(平均粒径 $0.8 \mu m$ ) 90wt%の混合粉末から同様な条件で焼結体を作製し、上記と同じ条件で酸化処理を行ない、上記同様にして試験片の表面酸化膜の厚さと試験片の強度を測定した。その結果も第1～4図に示す。なお、これらの試験片の表面の

X線回折ではクリストバライトとイットリウムシリケートの存在が確認された。

第1図および第2図から、本発明の実施例の焼結体は比較例の焼結体より、表面酸化膜が形成されにくいこと、しかも実施例の焼結体では長時間の酸化処理にさらされた場合酸化膜厚の増加が殆ど停止するが比較例では酸化膜厚が増加し続けることが見られる。第3図および第4図では実施例の焼結体の強度は比較例より大きく、しかも長時間の酸化処理によって殆ど低下しないが、比較例の焼結体は酸化処理の時間と共に強度が低下し続けることが見られる。

#### (発明の効果)

以上の説明より明らかなように、本発明により、窒化ケイ素焼結体の強度が未処理のものより向上し、かつ表面酸化膜にホウケイ酸塩が生成することにより酸化される温度が上昇して耐酸化性が向上する。表面酸化膜にイットリウムシリケートを生成した場合には、酸化が進行するに従って表面

層は緻密化し、内部はポーラスになって焼結体の強度が低下するが、本発明によれば表面に酸化保護膜が形成され、内部の酸化の進行が防止でき、焼結体の高強度が確保される。

#### 4. 図面の簡単な説明

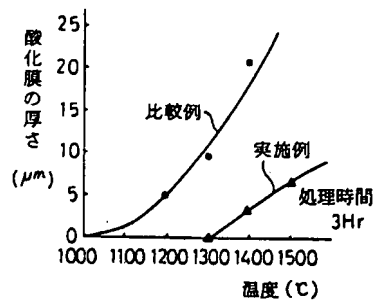
第1図は表面酸化膜の厚さの処理温度依存性を示すグラフ図、第2図は表面酸化膜の処理時間依存性を示すグラフ図、第3図は焼結体の強度の処理温度依存性を示すグラフ図、第4図は焼結体の強度の処理時間依存性を示すグラフ図である。

特許出願人

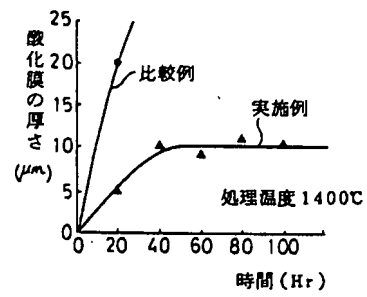
トヨタ自動車株式会社

特許出願代理人

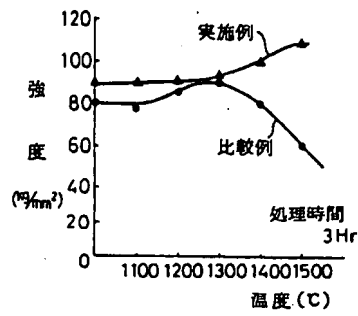
弁理士 青 木 朗  
 弁理士 西 舘 和 之  
 弁理士 古 賀 哲 次  
 弁理士 山 口 昭 之  
 弁理士 西 山 雅 也



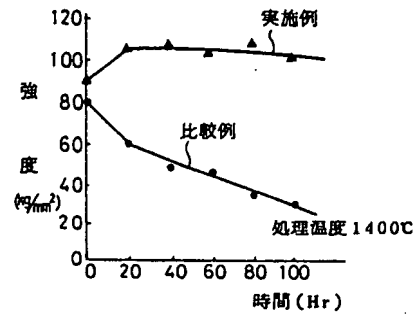
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図